

**CHEMICAL MECHANICAL POLISHING WATER DISPERSED MATERIAL**

Patent Number: JP2001057351  
Publication date: 2001-02-27  
Inventor(s): MOTONARI MASAYUKI;; HATTORI MASAYUKI;; KAWAHASHI NOBUO  
Applicant(s): JSR CORP  
Requested Patent: ☐ JP2001057351  
Application Number: JP19990231669 19990818  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/304; B24B37/00; C09K3/14; C09K13/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a water dispersed material which is capable of polishing copper or the like at a high speed without making scratches on the surface of a polished work of copper or the like.  
**SOLUTION:** A water dispersed material that contains a polymer which is of crosslinked structure and has functional groups that form cations in its molecules or particles formed of copolymer and water is obtained. A polymer possessed of a functional group which forms cations can be produced by polymerizing methyl methacrylate or the like by the use of an azo-polymerization initiator possessed of the above functional group. Or, a polymer possessed of a functional group which forms cations can be produced by polymerizing methyl methacrylate or the like by the use of the above initiator in the presence of polystyrene. Furthermore, a copolymer having a functional group which produces cations can be produced by it that a monomer such as 3-amino-2-hydroxypropyl methacrylate possessed of a specific functional group is copolymerized with methyl methacrylate.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-57351

(P2001-57351A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テ-マ-コード(参考)

H 0 1 L 21/304

6 2 2

H 0 1 L 21/304

6 2 2 D 3 C 0 5 8

B 2 4 B 37/00

B 2 4 B 37/00

H

C 0 9 K 3/14

5 5 0

C 0 9 K 3/14

5 5 0 J

5 5 0 Z

13/00

13/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-231689

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(22) 出願日

平成11年8月18日 (1999.8.18)

(72) 発明者 元成 正之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 服部 雅幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100094180

弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨用水系分散体

(57) 【要約】

【課題】 銅等の研磨において、被研磨面にスクラッチ等を生ずることなく、且つ十分な速度で研磨することができる化学機械研磨用水系分散体を提供する。

【解決手段】 架橋構造を有し、その分子中に、陽イオンを形成し得る官能基を有する重合体、或いは共重合体からなる粒子と、水とを含有する水系分散体を得る。陽イオンを形成し得る官能基を有する重合体は、この特定の官能基を有するアゾ系の重合開始剤を使用し、メチルメタクリレート等を重合させることにより生成させることができる。また、ポリスチレン等の存在下、上記の重合開始剤を用いて、メチルメタクリレート等を重合させることにより生成させることもできる。更に、陽イオンを形成し得る官能基を有する共重合体は、3-アミノ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の特定の官能基を有する単量体を、メチルメタクリレート等と共重合させることにより生成させることができる。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体粒子及び水を含有し、該重合体粒子は架橋構造を有する重合体により構成され、該重合体は、その分子中に、被研磨面を形成する金属と反応し得る官能基を有することを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項2】 重合体粒子及び水を含有し、該重合体粒子は架橋構造を有する重合体により構成され、該重合体は、その分子中に、陽イオンを形成し得る官能基を有することを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項3】 更に錯化剤を含有する請求項1又は2記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項4】 更に被研磨面に不動態皮膜を形成し得る化合物を含有する請求項1又は2記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項5】 更に酸化剤を含有する請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項6】 上記官能基が、アミノ基、ヒリジル基及びアクリルアミド基のうちの少なくとも1種である請求項1乃至5のうちのいずれか1項に記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項7】 上記重合体は、その分子中に上記官能基を導入し得る重合開始剤を用いて得られる請求項1乃至6のうちのいずれか1項に記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項8】 上記重合体は、その分子中に上記官能基を導入し得る単量体を用いて得られる請求項1乃至7のうちのいずれか1項に記載の化学機械研磨用水系分散体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造において有用な化学機械研磨用水系分散体（以下、「水系分散体」ということもある。）に関する。更に詳しくは、本発明は、架橋構造を有し、分子中に、被研磨面を形成する金属と反応し得る官能基、特に、陽イオンを形成し得る官能基を有する重合体（以下、重合体なる用語は共重合体を含むものとする。）からなる粒子を水に分散させてなり、半導体装置の被加工膜などの研磨に好適な水系分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の集積度の向上、多層配線化などにとともに、被加工膜等の研磨に化学機械研磨の技術が導入されている。これはプロセスウエハ上の絶縁膜に形成された孔、溝などに、タングステン、アルミニウム、銅等の配線材料を埋め込んだ後、研磨により余剰の配線材料を除去することにより配線を形成するものである。この研磨技術においては、従来より、シリカ、或いは金属酸化物からなる研磨粒子を含む水系分散体が研磨

剤として用いられている。しかし、これらの研磨粒子は硬度が高く、被研磨面に、LSIの信頼性を低下させるスクラッチ及びディッシング等が発生するという問題がある。特に、現在、その使用が検討されている硬度の低い多孔質の絶縁膜においては、スクラッチ等の抑制がより大きな検討課題となる。

【0003】このスクラッチ等の発生を抑えるため、研磨粒子として重合体粒子を用いることが提案されている。特開平10-270400号公報には、乳化重合により得られるビニル化合物重合体粒子を含有する水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤が記載されている。また、この乳化重合の重合開始剤として2, 2-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩が例示されている。しかし、この化合物は単に重合開始剤の一例として記載されているにすぎず、他の何らかの作用を有するか否か等についてはまったく言及されていない。更に、特開平10-168431号公報には、高分子電解質をコーティングした研磨剤粒子を含有する研磨用スラリーが開示されている。しかし、この研磨剤粒子は無機粒子である。しかも、その全面に高分子電解質がコーティングされた場合は、研磨速度が低下することも示唆されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、架橋構造を有し、特定の官能基を有する重合体からなる粒子を含有する化学機械研磨用水系分散体を提供することを課題とする。また、特に、本発明は、銅等の硬度の低い金属面であっても、被研磨面においてスクラッチ等を生ずることなく、且つ適度なエッチング速度と、十分な研磨速度とを併せ有し、半導体装置の被加工膜等の研磨において有用な水系分散体を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題は、第1に架橋構造を有し、分子中に、被研磨面を形成する金属と反応し得る官能基を有する重合体からなる粒子を含有する化学機械研磨用水系分散体（以下、第1発明という。）により達成される。上記課題は、第2に架橋構造を有し、分子中に、陽イオンを形成し得る官能基を有する重合体からなる粒子を含有する化学機械研磨用水系分散体（以下、第2発明という。）により達成される。また、上記課題は、第3に更に錯化剤を含有させること（以下、第3発明という。）により達成される。上記課題は、第4に更に被研磨面に不動態皮膜が形成される化合物を含有させること（以下、第4発明という。）により達成される。上記課題は、第5に更に酸化剤を含有させること（以下、第5発明という。）により達成される。上記課題は、第6に上記官能基を特定すること（以下、第6発明という。）により達成される。更に、上記課題は、第7に特定の重合開始剤を用いて合成した架橋構造を有する重合体を用いること（以下、第7発明という。）によ

(3)

り達成される。上記課題は、第8に特定の単量体を用いて合成した架橋構造を有する重合体を用いること（以下、第8発明という。）により達成される。

【0006】第1発明の化学機械研磨用水系分散体は、重合体粒子及び水を含有し、該重合体粒子は架橋構造を有する重合体により構成され、該重合体は、その分子中に、被研磨面を形成する金属と反応し得る官能基を有することを特徴とする。ここでいう反応とは、共有結合、イオン結合、配位結合等の化学結合の形成を意味する。また、第2発明の化学機械研磨用水系分散体は、重合体粒子及び水を含有し、該重合体粒子は架橋構造を有する重合体により構成され、該重合体は、その分子中に、陽イオンを形成し得る官能基を有することを特徴とする。

【0007】架橋構造を有する重合体は、下記の架橋性単量体とその他の単量体とを共重合させることにより合成することができる。架橋性単量体としては、ジビニルベンゼンに代表されるジビニル芳香族化合物、或いはエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートに代表される多価アクリレート化合物などの、2以上の共重合性2重結合を有する化合物を用いることができる。

【0008】多価アクリレート化合物としては、上記の他、以下の各種のものを使用することができる。

#### ①ジアクリレート化合物

ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、

#### 【0009】②トリアクリレート化合物

トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、

#### ③テトラアクリレート化合物

テトラメチロールメタンテトラアクリレート、

#### 【0010】④ジメタクリレート化合物

ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、

#### ⑤トリメタクリレート化合物

トリメチロールエタントリメタクリレート、これらの架

橋性単量体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0011】その他の単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸化合物、無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸の無水物等が挙げられる。更に、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステルを挙げることができる。これらのその他の単量体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0012】架橋性単量体とその他の単量体との共重合は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等、各種の方法によって行うことができ、この共重合により架橋構造を有する重合体を得ることができる。重合温度、重合時間、及びその他の重合条件は、共重合させる単量体の種類、所望の分子量等の特性に応じて適宜選択することができる。また、架橋性単量体は、共重合の開始時から反応系に一括して配合されていてもよく、重合の進行とともに重合系に逐次配合し、反応させてもよい。共重合に際して用いられる架橋性単量体は、単量体の合計量の5~80重量%（以下、「%」と略記する。）と、特に5~60%、更には7~60%とすることが好ましい。

【0013】架橋構造を有する重合体は、ランダム共重合体、グラフト共重合体及びブロック共重合体のいずれの構造を有するものであってもよい。また、非架橋構造の重合体粒子に架橋性単量体をグラフト重合させ、或いは架橋性単量体とその他の単量体とを共グラフト重合させ、主にその表面に架橋構造を形成させた重合体粒子とすることもできる。

【0014】第1及び第2発明における重合体粒子の平均粒子径は0.01~10 $\mu$ mであることが好ましく、特に0.01~5 $\mu$ m、更には0.01~3 $\mu$ mであることがより好ましい。重合体粒子の平均粒子径が0.01 $\mu$ m未満であると、研磨速度が低下し、この平均粒子径が10 $\mu$ mを超える場合は、重合体粒子が沈降し易く、安定な水系分散体とすることが容易ではない。これらの平均粒子径は、透過型電子顕微鏡によって観察することにより測定することができる。

【0015】第3発明は、第1乃至第2発明において、更に錯化剤を含有させることができる旨を明らかにしたものである。錯化剤としては、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、チオ尿素、ベンズイミダゾール、ベンゾフロキサン、2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアジアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール及びメラミン等の複素炭化合物を使用することができる。また、サリチルアルドキシム、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、カテコール及び*o*-ア

(4)

5  
ミノフェノール等を用いることもできる。これらの錯化剤の含有量は0.001~2重量部(以下、「部」と略記する。)とすることができ、0.01~1部、特に0.02~0.5部とすることが好ましい。

【0016】第4発明は、更に被研磨面に不動態皮膜を形成し得る化合物を含有させることができる旨を明らかにしたものである。この第4発明における化合物としては、第3発明における錯化剤と同様のもの等を用いることができる。

【0017】第5発明は、第1乃至第4発明において、更に酸化剤を含有させることができる旨を明らかにしたものである。酸化剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、硝酸及び硫酸等を使用することができ、過硫酸カリウムが特に好ましい。これらの酸化剤の含有量は0.01~5部とすることができ、0.1~4部、特に0.3~3部とすることが好ましい。

【0018】第6発明は、第1乃至第5発明において、重合体粒子を構成する重合体の分子が有する官能基、特に、陽イオンを形成し得る官能基のうち、推奨される官能基を明らかにしたものである。この官能基としては、アミノ基、ピリジル基及びアクリルアミド基が挙げられる。これらのうちでもアミノ基が特に好ましい。尚、この官能基は、第5発明に例示した以外のカチオン基とすることもできる。

【0019】第7発明は、第1乃至第6発明において、特定の重合開始剤を使用することにより、分子中に、特定の官能基を導入することができる旨を明らかにしたものである。

【0020】分子鎖に特定の官能基を導入することができる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩(例えば、商品名「V-50」)、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル(例えば、商品名「V-60」)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)(例えば、商品名「V-40」)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル)(例えば、商品名「V-70」)等が挙げられる。以上、商品名を挙げた重合開始剤はいずれも和光純薬工業株式会社製である。

【0021】ここで、上記特定の重合開始剤を使用した重合体の合成は、コア粒子として他の重合体粒子が存在する状態で実施することもできる。この重合体粒子としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等、上記各種の単量体を重合、或いは共重合させてなる粒子を挙げることができる。

【0022】これら特定の重合開始剤の使用量は、重合体を合成する際に使用する単量体と、場合により用いられるコア粒子としての重合体粒子との合計量100部に

6  
対して、0.1~7部とすることができ、0.5~4部、特に0.5~3部とすることが好ましい。上記特定の重合開始剤の使用量が0.1部未満であると、研磨速度が十分に向上せず、一方、この重合開始剤を7部使用すれば所期の効果が十分に得られ、それ以上に多量に使用する必要はない。

【0023】第7発明における重合体は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等、各種の一般的な方法によって製造することができる。重合温度、重合時間、その他の重合条件は、使用する単量体の種類、及び所要の分子量等の特性に応じて適宜設定することができる。

【0024】第8発明は、第1乃至第7発明において、特定の単量体を重合成分、或いは共重合成分として使用することにより、重合体の分子中に、特定の官能基を導入することができる旨を明らかにしたものである。上記特定の単量体としては、以下の各種のものが挙げられる。

(1) 3-アミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の置換ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、(2) 2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル基含有(メタ)アクリレート類、

【0025】(3) 2-(ジメチルアミノエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジエチルアミノエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、3-(ジメチルアミノエトキシ)プロピル(メタ)アクリレート等のアミノアルコキシアルキル基含有(メタ)アクリレート類、(4) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチル-3'-ト-プチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等の紫外線吸収性官能基含有(メタ)アクリレート類、(5) 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル(メタ)アクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル(メタ)アクリレート等の光安定化基含有(メタ)アクリレート類、

【0026】(6) N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミド等のN-アルキル基含有(メタ)アクリルアミド類、(7) N-(2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のN-アミノアルキル基含有(メタ)アクリルアミド類

【0027】(8) 2-ビニルピリジン、4-ビニルピ

(5)

リジン等のビニルピリジン類、(9) (メタ) アクリルアミド、N-メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-エトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N'-ジメトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N'-メチレンビス (メタ) アクリルアミド、N, N'-エチレンビス (メタ) アクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等の不飽和カルボン酸のアミド、或いはイミド、(10) (メタ) アクリロニトリル、クロトンニトリル、ケイ皮酸ニトリル等の不飽和カルボン酸ニトリル類、(11) N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N, N'-ジメチロール (メタ) アクリルアミド等のN-メチロール化不飽和カルボン酸アミド類。

【0028】上記特定の単量体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。また、上記特定の単量体と、前述した第1乃至2発明における重合体を合成する際に使用するその他の単量体を併用し、これに更に架橋性単量体を共重合させることもできる。この第8発明において、重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル及び過酸化水素等を使用することができる。更に、第7発明における特定の重合開始剤を使用することもできる。また、重合開始剤の使用量は、重合体を合成する際に使用する単量体100部に対して、0.1~5部とすることができ、0.5~4部、特に1~3部とすることが好ましい。

【0029】ここで、上記特定の単量体を使用した重合体の合成は、コア粒子として他の重合体粒子が存在する状態で実施することもできる。この重合体粒子としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等、第1乃至第2発明と同様の各種の単量体を重合、或いは共重合させてなる粒子を挙げることができる。特定の単量体の使用量は、重合体等を合成する際に使用する単量体と、場合により用いられるコア粒子としての重合体粒子との合計量100部に対して、0.1~5部とすることができ、0.5~4部、特に1~3部とすることが好ましい。特定の単量体の使用量が0.1部未満であると、研磨速度が十分に向上しない。一方、この単量体を5部使用すれば所期の効果が十分に得られ、それ以上に多量に使用する必要はない。

【0030】第8発明における重合体は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等、各種の一般的な方法によって製造することができる。重合温度、重合時間、その他の重合条件は、使用する単量体の種類、及び所要の分子量等の特性に応じて適宜設定することができる。

【0031】本発明における重合体粒子の調製方法は特に限定されないが、水系媒体、又は有機溶媒を用いて重合体を製造した後、得られる重合体を粉碎し、所定の粒径に整粒する方法が挙げられる。更に、重合体の製造時に単量体を水系媒体等に微分散させ、所定の粒径を有する重合体粒子とする方法などを挙げることができる。

【0032】化学機械研磨用水系分散体の調製方法としては、水系媒体を用いて所定の粒径を有する重合体粒子を生成させ、この水系分散体をそのまま用いる方法が最も簡便である。また、生成した重合体粒子を水系媒体から分離した後、再び媒体に分散させることもできる。この方法であれば、重合体粒子の含有量を容易に調整することができる。更に、重合体を有機溶媒を用いて製造した場合であっても、得られる重合体が粒子状であれば、有機溶媒を蒸留等によって除去し、水或いは水系媒体と置換することにより容易に水系分散体とすることができる。水系媒体としては、水及び水とメタノール等との混合物が挙げられるが、水のみを用いることが好ましい。

【0033】化学機械研磨用水系分散体に含有される重合体粒子は、水系分散体を100部とした場合に、0.1~20部、特に0.5~15部、更には1~10部であることが好ましい。また、研磨粒子として機能する重合体粒子の形状は球状であることが好ましいが、この球状とは、鋭角部分を有さない略球形のものをも意味し、必ずしも真球に近いものである必要はない。球状の重合体粒子を用いることにより、被研磨面におけるスクラッチの発生がより確実に抑えられ、且つ十分な速度で研磨することができる。

【0034】第1乃至第8発明の水系分散体では、無機粒子の配合は必要ないが、スクラッチ等の発生が十分に抑えられる範囲で、シリカ、並びにアルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、酸化鉄及び酸化マンガン等の金属酸化物などからなる無機粒子を含有させることもできる。尚、この金属酸化物が酸化鉄、酸化マンガン等の酸化力を有するものである場合は、酸化剤としても機能する。そのため、前記の酸化剤の使用量を低減することができ、酸化剤の使用が必要ないこともある。

【0035】本発明の化学機械研磨用水系分散体は、超LSI等の半導体装置の製造過程において、半導体基板上に設けられる各種の被加工膜、及びタンタル、チタン等の金属、或いはそれらの酸化物、窒化物などからなるバリアメタル層の研磨に用いることができる。被加工膜としては、シリコン酸化膜、アモルファスシリコン膜、多結晶シリコン膜、単結晶シリコン膜、シリコン窒化膜、純タングステン膜、純アルミニウム膜、或いは純銅膜等の他、タングステン、アルミニウム、銅等と他の金属との合金からなる膜などが挙げられる。また、本発明の水系分散体は、これらの各種の被加工膜のうちでも、純銅膜等の硬度の低いものの研磨において特に有用である。

【0036】半導体装置の被加工膜の研磨は、無機粒子を研磨粒子とする従来の方法において用いられている市販の化学機械研磨装置(ラップマスターSFT社製、型式「LGP510、LGP552」等)を用いて行なうことができる。尚、研磨後、被研磨面に残留する重合体粒子は除去することが好ましい。この粒子の除去は通常

(6)

9  
の洗浄方法によって行うことができるが、重合体粒子の場合は、被研磨面を、酸素の存在下、高温にすることにより粒子を燃焼させて除去することもできる。燃焼の方法としては、酸素プラズマに晒したり、酸素ラジカルをダウンフローで供給すること等のプラズマによる灰化处理等が挙げられ、これによって残留する重合体粒子を被研磨面から容易に除去することができる。

【0037】本発明の水系分散体には、重合体粒子の他、酸化剤等、必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。それによって分散状態の安定性を更に向上させたり、研磨速度を高めたり、2種以上の被加工膜等、硬度の異なる被研磨膜の研磨に用いた場合の研磨速度の差異を調整したりすることができる。具体的には、アルカリ金属の水酸化物或いはアンモニア、無機酸若しくは有機酸を配合し、pHを調整することによって水系分散体の分散性及び安定性を向上させることができる。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を詳しく説明する。

(1) 重合体粒子の合成

合成例1

メチルメタクリレート95部、ジビニルベンゼン5部、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1部、重合開始剤(和光純薬工業株式会社製、商品名「V-50」)2部、及びイオン交換水400部を、容量2リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70℃に昇温し、6時間重合させ、分子鎖の末端にアミノ基が導入された架橋構造を有する重合体からなる粒子を得た。重合体粒子の平均粒子径は0.22μmであった。また、ポリメチルメタクリレートの重合収率は96%であった。

【0039】合成例2

平均粒子径200nmのポリスチレン50部及びイオン交換水400部を容量2リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70℃に昇温させた。その後、メチルメタクリレート40部、トリメチロールプロパントリメタクリレート10部、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1部及び「V-50」

1.5部からなる混合物を、一定の供給速度で4時間かけて添加した。添加後、更に2時間重合させ、ポリスチレン粒子の表面に、分子鎖の末端にアミノ基が導入されたポリメチルメタクリレートが付着し、複合された架橋構造を有する重合体からなる粒子を得た。重合体粒子の平均粒子径は0.20μmであった。また、ポリメチルメタクリレートの重合収率は95%であった。

【0040】比較合成例1

重合開始剤を「V-50」から過硫酸アンモニウムに代え、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドをラウリル硫酸アンモニウムに代えた他は、合成例1と同様にして重合体粒子を得た。重合体粒子の平均粒子径は0.

10  
25μmであった。また、ポリメチルメタクリレートの重合収率は98%であった。

【0041】比較合成例2

重合開始剤を「V-50」から過硫酸アンモニウムに代え、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドをラウリル硫酸アンモニウムに代えた他は、合成例2と同様にして重合体粒子を得た。重合体粒子の平均粒子径は0.24μmであった。また、ポリメチルメタクリレートの重合収率は97%であった。

10 【0042】実施例1(合成例1の重合体粒子を含有する水系分散体の調製)

イオン交換水に、合成例1の重合体粒子を2.0%の濃度になるように配合し、これに更に過硫酸カリウム及びサリチルアルドキシムを、それぞれ0.5%及び0.1%の濃度になるように添加し、水酸化カリウムによってpHを8.3に調整し、化学機械研磨用水系分散体を調製した。

比較例1(比較合成例1の重合体粒子を含有する水系分散体の調製)

20 【0043】比較合成例1の重合体粒子を用い、サリチルアルドキシムを添加しなかった他は、実施例1と同様にして化学機械研磨用水系分散体を調製した。

【0043】実施例2(合成例2の重合体粒子を含有する水系分散体の調製)

イオン交換水に、合成例2の重合体粒子を2.0%の濃度になるように配合し、これに更に過硫酸カリウム及びベンゾトリアゾールを、それぞれを0.5%及び0.02%の濃度になるように添加し、水酸化カリウムによってpHを8.3に調整し、化学機械研磨用水系分散体を調製した。

30 【0044】比較例2(比較合成例2の重合体粒子を含有する水系分散体の調製)

比較合成例2の重合体粒子を用い、ベンゾトリアゾールを添加しなかった他は、実施例2と同様にして化学機械研磨用水系分散体を調製した。

【0044】これらの水系分散体を使用して銅膜付きウエハ(膜厚;15000Å)を研磨し、研磨速度、エッチング速度、スクラッチの有無及びディッシングの有無を評価した。

40 【0045】①研磨速度

小型の化学機械研磨装置(ラップマスターSFT社製、型式「LM-15」)を用い、下記の条件で研磨し、下記の式によって研磨速度を算出した。

テーブル回転数及びヘッド回転数;45rpm、研磨圧力;233g/cm<sup>2</sup>、オッシレーションストローク;5回/分、研磨剤供給速度;50cc/分、研磨時間;3分、研磨パッド;多孔質ポリウレタン製(ロヂール・ニッタ社製、品番「IC1000」/「SUBA400」の2層構造)

50 研磨速度(Å/分)=(研磨前の銅膜の厚さ-研磨後の

(7)

11

銅膜の厚さ) / 研磨時間

【0046】②エッチング速度

2×2 cmに割り取った銅膜付きウェハを水系分散体に30分間浸漬し、浸漬前後の銅膜の厚さを測定し、下記の式によってエッチング速度を算出した。評価結果を表1に示す。

エッチング速度 (Å/分) = (浸漬前の銅膜の厚さ - 浸漬後の銅膜の厚さ) / 浸漬時間

【0047】③スクラッチの有無

被研磨面を洗浄し、乾燥した後、微分干渉顕微鏡によりスクラッチの有無を確認した。

④100 μm配線ディッシングの深さ

被研磨面を洗浄し、乾燥した後、ケーエルエー・テンコール株式会社製の段差・表面粗さ計(型式: P-10)によりディッシングの深さを測定した。

【0048】尚、以上の実施例及び比較例において、銅膜の厚さは抵抗率測定機(NPS社製、型式「Σ-5」)により直流4探針法でシート抵抗を測定し、このシート抵抗値と銅の抵抗率から下記の式によって算出した。

12

銅膜の厚さ (Å) = [シート抵抗値 (Ω/cm<sup>2</sup>) × 銅の抵抗率 (Ω/cm)] × 10<sup>8</sup>

【0049】以上の評価の結果、実施例1では、研磨速度は2300 Å/分、エッチング速度は15 Å/分であり、実施例2では、研磨速度は2550 Å/分、エッチング速度は10 Å/分であった。このように実施例1及び実施例2の水系分散体によれば、十分な速度で研磨することができ、エッチング速度も好ましい範囲であった。また、スクラッチは観察されず、ディッシングも問題なかった。

【0050】一方、比較例1及び比較例2では、スクラッチ、ディッシングは大きな問題はなかったものの、研磨速度は非常に小さく、比較例1では150 Å/分、比較例2では170 Å/分であった。

【0051】

【発明の効果】第1乃至第8発明の化学機械研磨用水系分散体によれば、特に、銅膜等の半導体装置の被加工膜などの研磨において、十分な速度で研磨することができるとともに、被研磨面にスクラッチを生ずることがなく、ディッシングも僅かである。

フロントページの続き

(72)発明者 川橋 信夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 3C058 AA07 DA02 DA12